

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08262717 A**(43) Date of publication of application: **11.10.96**

(51) Int. Cl.

**G03F 7/038**  
**C08F220/06**  
**C08F220/18**  
**C08F220/56**  
**C08K 5/00**  
**C08L 33/02**  
**C08L 33/10**  
**C08L 33/26**  
**G03F 7/027**  
**G03F 7/027**  
**H01L 21/027**  
**H01L 21/312**

(21) Application number: **07068056**(22) Date of filing: **27.03.95**(71) Applicant: **FUJITSU LTD**

(72) Inventor: **NOZAKI KOJI**  
**YANO EI**  
**WATABE KEIJI**  
**NAMIKI TAKAHISA**  
**IGARASHI YOSHIKAZU**  
**KURAMITSU YOKO**

**(54) RESIST COMPOSITION AND RESIST PATTERN**  
**FORMING METHOD**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a resist compsn. capable of forming a negative resist pattern excellent in dry etching resistance and not causing swelling by using excimer laser light.

**CONSTITUTION:** This resist compsn. contains a (meth)acrylate copolymer having a wt. average mol.wt. of 2,000-1,000,000 and a crosslinking agent which is decomposed by absorbing radiation for forming an image and can crosslink the copolymer by subsequent heating. The copolymer consists of vinyl monomer units each having at least one carbon-carbon double bond not taking part in polymn. but capable of crosslinking by the

crosslinking agent in the side chain and copolymerizable with acrylic acid or methacrylic acid ester, acrylamide or methacrylamide monomer units, acrylic acid or methacrylic acid monomer units and adamantyl acrylate or methacrylate monomer units as repeating units.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

特開平8-262717

(43) 公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5		G 0 3 F 7/038	5 0 5
C 0 8 F 220/06	MLU	8619-4J	C 0 8 F 220/06	MLU
220/18	MMD		220/18	MMD
220/56	MNC		220/56	MNC
C 0 8 K 5/00			C 0 8 K 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-68056

(22) 出願日 平成7年(1995)3月27日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 野▲崎▼ 耕司

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72) 発明者 矢野 映

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターンの形成方法

## (57) 【要約】

【目的】 エキシマレーザを使用してドライエッチング耐性にすぐれかつパターンの膨潤のないネガティブレジストパターンを形成可能なレジスト組成物を提供することを目的とする。

【構成】 (a) 繰り返し単位: A. 自体重合にあずからないけれども架橋剤によって架橋可能である炭素-炭素二重結合を少なくとも1個側鎖に有し、且つ、アクリル酸又はメタクリル酸エステルと共重合可能であるビニルモノマー単位、B. アクリルアミド又はメタクリルアミド単位、C. アクリル酸又はメタクリル酸モノマー単位、及びD. アクリル酸-又はメタクリル酸アダマンチルモノマー単位、からなり、そして2000~1000000の重量平均分子量を有している(メタ)アクリレート共重合体、及び(b)結像用放射線を吸収して分解せしめられかつ引き続き加熱により前記共重合体の架橋を惹起可能である架橋剤、を含んでなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記の繰返し単位：

A. 0%より大でありかつ50%以下の、自体重合にあ  
ずからないけれども架橋剤によって架橋可能である炭素  
-炭素二重結合を少なくとも1個側鎖に有し、且つ、ア  
クリル酸又はメタクリル酸エステルと共重合可能である  
ビニルモノマー単位、

B. 0%より大でありかつ70%以下の、アクリルアミ  
ド又はメタクリルアミド単位、

C. 0%より大でありかつ30%以下の、アクリル酸又  
はメタクリル酸モノマー単位、及び

D. 0%より大でありかつ70%以下の、アクリル酸-  
又はメタクリル酸アダマンチルモノマー単位、からな  
り、そして2000~1000000の重量平均分子量  
を有している(メタ)アクリレート共重合体、及び

(b) 結像用放射線を吸収して分解せしめられかつ引き  
続く加熱により前記共重合体の架橋を惹起可能である架  
橋剤、を含んでなることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 レジストパターンを形成するに当って、  
請求項1に記載のレジスト組成物を被処理基板上に塗布  
し、

形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の架橋剤の  
分解を誘起し得る結像用放射線で選択的に露光し、  
露光後のレジスト膜を前記レジスト組成物の前記共重合  
体の架橋を生じる温度まで加熱し、そして加熱後のレジ  
スト膜を塩基性水溶液で現像すること、を特徴とするレ  
ジストパターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はレジスト組成物及びそれ  
を使用したレジストパターンの形成方法に関する。さら  
に詳しく述べると、本発明は、エキシマレーザのよう  
なより短波長の光を結像用放射線として使用することが  
できるレジスト組成物、そしてこのようなレジスト組成  
物を使用したネガ型レジストパターンの形成方法に関す  
る。本発明のレジスト組成物は、従来の化学増幅レジ  
ストとはその作用の面で区別されるものであり、レジ  
ストプロセスにおける環境変化に影響されることなく膨  
潤のない微細なレジストパターンを形成できる。得られ  
るレジストパターンは、また、レジストを構成する(メ  
タ)アクリレート共重合体の構造の調整の結果として、実  
用可能な感度及び高いドライエッチング耐性を奏するこ  
とができる。本発明は、したがって、リソグラフィ技術  
を使用した半導体集積回路等の半導体装置の製造に有  
利に利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は高集積化が進  
み、LSIやVLSIが実用化されており、配線パター  
ンの最小線幅はサブハーフミクロンの領域に及んでい

る。このため、微細加工技術を確立することが必須であ  
り、リソグラフィ分野では、その要求の解決策として、  
露光光源の紫外線の波長を遠紫外領域の短波長へと移行  
させており、さらに深紫外領域の波長の光源を用いた露  
光装置の開発も盛んになってきている。これにともな  
い、レジスト材料も、上記のような短波長での光の吸収  
がより少なく、感度が良好でかつ高いドライエッチング  
耐性を合わせもつ材料の開発が急務となっている。

【0003】特に注目すべき点として、現在、半導体製  
造における次世代の露光技術としてフッ化アルゴンエキ  
シマレーザ(波長193nm、以下ArFと略す)を用い  
た露光方法の検討が始まっており、このような短波長領  
域で良好な感度及び解像性を与えるレジストの開発が急  
務となってきている。かかるレジストは、通常レジスト  
に要求される性能に加えて、波長193nmにおける透明  
性をも兼ね備えたものでなければならない。波長193  
nmにおける透明性を考慮すると、現在汎用されているノ  
ボラック樹脂やポリビニルフェノール樹脂に代表される  
芳香族環を含むフォトリソレジストでは、その吸収の強さか  
ら不透明となり、上記のような露光方法では使用できな  
い。また、化学増幅型の反応機構を用いて高感度化を図  
ることが可能であるが、このタイプのレジストは、レジ  
ストプロセスの環境変動に敏感であり、この問題に対し  
て未だ十分な解決をみていない。

【0004】例えば、B. ReckらがPolym. Eng. Sci.,  
29, 960 (1989)において報告したポリビニルフェノール  
やノボラックを基材樹脂とし、親電子芳香族置換反応を  
利用した化学増幅型ネガレジストを例にとってみると、  
潜在性親電子化合物として置換ベンジルアセテートがオ  
ニウム塩である光酸発生剤とともに用いられている。こ  
のレジストの場合、露光により光酸発生剤から生じた酸  
が、置換ベンジルアセテートを加水分解し、ベンジルカ  
ルボニウムイオンを与える。さらに、このカルボニウム  
イオンが露光直後の加熱(PEB)により芳香環を親電  
子的に攻撃して架橋化合物を生成し、露光部分の分子量  
の増大によって塩基性水溶液に対する溶解性の差が生じ  
てネガティブパターンを与える。このような組成のレジ  
ストは、やゝ波長の長いフッ化クリプトンエキシマレー  
ザ(波長248nm, KrF)による露光では非常に高感  
度でレジストパターンの形成が可能であるが、波長19  
3nmにおける透過率はほとんどゼロとなってしまうた  
め、ArFエキシマレーザを使用しているパターンの形成  
は不可能である。また、このレジストは、化学増幅型で  
あるがゆえに、レジストプロセスにおける環境の変動を  
受けやすく、パターン寸法の変動、基板界面でのパター  
ンの食い込みや掘引き等は避けられず、その取扱に格段  
の注意が必要となる。

【0005】一方、C. J. Duboisらが8th Int. Conf. E  
lectron and Ion Beam Sci. Technol. Seattle, 303 (1  
978)において報告したメチルメタクリレート-2, 3-

エピチオプロピルメタクリレート共重合体をジアゾニウム塩とともに用いたアクリル系架橋型化学増幅ネガレジストは、透明性は優れているものの、ドライエッチング耐性が不十分であるので、単層レジストとしては使用しにくいものとなっている。

【0006】従来の化学増幅ネガレジストは、上記のように、ArFエキシマレーザによる露光ではパターン形成が不可能であり、レジストプロセスの環境変動に原因する不良パターンの形成を避けられないという問題や、透明性やドライエッチング耐性の両立が困難であるという問題をかかえている。また、以前から使用されているところの、環状ポリイソブレンービスアジドからなるネガ型フォトレジスト（例えば、イーストマン・コダック社製のKTFR、東京応化社製のOMRなど）では、現像液に有機溶媒を用いるため、形成したレジストパターンの膨張が避けられず、微細加工に限界がある。また、X線レジストとしてイーストマン・コダック社が発表した、メタクリル酸アリル-メタクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体を用いたものでは、その反応機構から明らかなように、紫外線領域に感度をもたず、加えてドライエッチング耐性ももたないため、フォトレジストとして改善の余地がある。

【0007】このような相反する要求に対して、波長193nm及び248nmの両方で高い透明性をもち、かつドライエッチング耐性をも備えた樹脂を用いたレジスト組成物が、開元らによって開示されている（Advances in Resist Technology and Processing IX Proc. SPIE, 1672, 66-73 (1992)）。このレジスト組成物は、メタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸 $\alpha$ -ブチル共重合体に光酸発生剤を組み合わせた化学増幅型レジストであり、ホジティブパターンを与える。このレジスト組成物では、メタクリル酸アダマンチルを用いることによって、透明性とドライエッチング耐性を両立することができる。しかし、このレジスト組成物では、その組成に原因してネガティブパターンを形成することができない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、したがって、上記したような従来の技術の問題点をすべて解決して、特にKrF及びArFエキシマレーザ、なかんずくArFエキシマレーザによる露光で非常に高感度でドライエッチング耐性にすぐれたネガティブレジストパターンを形成可能であり、その際にレジストプロセスの環境変動の悪影響を被ることがなく、また、現像液としてレジストパターンの膨潤を惹起しない塩基性水溶液を使用することができる新規なレジスト組成物を提供することにある。

【0009】本発明のいま1つの目的は、この新規なレジスト組成物を使用してレジストパターンを形成する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した課題を解決すべく鋭意研究の結果、レジスト組成物の反応機構をその反応に増幅作用がない非化学増幅型とし、さらに基材樹脂として用いられる共重合体のモノマー単位ごとに機能を分担させることが有効であるという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0011】本発明は、その1つの面において、

(a) 下記の繰返し単位：A. 0%より大でありかつ50%以下の、自体重合にあずからないけれども架橋剤によって架橋可能である炭素-炭素二重結合を少なくとも1個側鎖に有し、且つ、アクリル酸又はメタクリル酸エステルと共重合可能であるビニルモノマー単位、B. 0%より大でありかつ70%以下の、アクリルアミド又はメタクリルアミド単位、C. 0%より大でありかつ30%以下の、アクリル酸又はメタクリル酸モノマー単位、及びD. 0%より大でありかつ70%以下の、アクリル酸-又はメタクリル酸アダマンチルモノマー単位、からなり、そして2000~1000000の重量平均分子量を有している（メタ）アクリレート共重合体、及び

(b) 結像用放射線を吸収して分解せしめられかつ引き続き加熱により前記共重合体の架橋を惹起可能である架橋剤、を含んでなることを特徴とするレジスト組成物にある。

【0012】また、本発明は、そのもう1つの面において、レジストパターンを形成する方法であって、下記の工程：本発明のレジスト組成物を被処理基板上に塗布し、形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の架橋剤の分解を誘起し得る結像用放射線で選択的に露光し、露光後のレジスト膜を前記レジスト組成物の前記共重合体の架橋を生じる温度まで加熱し、そして加熱後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターンの形成方法にある。

【0013】本発明によるレジストパターンの形成方法は、好ましい1態様によれば、(a) 上記したような

(メタ)アクリレート共重合体であって、石英基板上に1 $\mu$ mの皮膜を形成した時、深紫外領域の露光光源の波長における透過率が30%以上となる共重合体と、

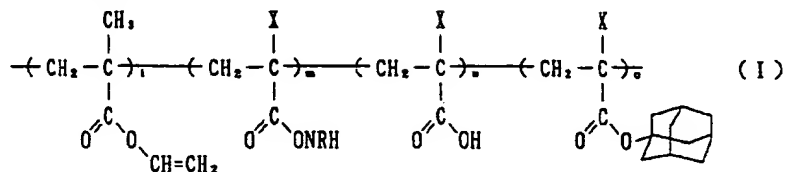
(b) 上記した架橋剤との混合物からなるレジスト組成物を、スピンコート法によって基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、得られたレジスト膜を上記共重合体の透過率を規定した波長の露光光源によって選択的に露光する工程とを含むことを特徴とする。

【0014】本発明によるレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法は、以下の詳細な説明から容易に理解できるように、種々の好ましい態様を有している。本発明は、被処理基板上にネガティブレジストパターンを形成するための、塩基性水溶液により現像可能なレジスト組成物に関するものである。このレジスト組成物は、

(a) 皮膜形成成分をもち、架橋剤によって架橋可能

な炭素-炭素二重結合を側鎖に少なくとも1個含むビニルモノマー単位を第一の成分とし、水溶性モノマー単位を第二及び第三の成分とし、そしてドライエッチング耐性を有するモノマー単位を第四の成分とするアクリレート又はメタクリレート共重合体と、(b)結像用放射線による露光で、炭素-炭素二重結合と架橋するのに適合した放射線により分解される架橋剤との混合物を含んでなる。

【0015】本発明のレジスト組成物において、露光光源として深紫外領域の波長の光を使用する場合、本発明の共重合体の第一の成分には、露光波長における重合体の透過率(膜厚1 $\mu$ mのレジスト皮膜を石英基板上に形成した時の値、以下「透過率」はこの条件での数値を指す)が30%以上となるように、重合に預からず架橋可能な二重結合をもち、露光波長における吸収が小さい、



【0017】上式において、Xは、水素を表すかもしくは置換もしくは非置換のアルキル基(好ましくはC=1~3)、例えばメチル基又はエチル基を表し、Rは、水素を表すかもしくは置換もしくは非置換の直鎖又は分岐鎖のアルキル基(好ましくはC=1~6)、例えばメチル基、エチル基又はn-ブチル基を表し、そして1, m, n及びoは、それぞれ、正の整数である。ここで、上記したアルキル基の置換基としては、別のより低級のアルキル基、例えばメチル基や、ハロゲン、例えば塩素などがあげられる。

【0018】上記した構造式(I)の共重合体及び本発明のその他の共重合体において、繰返し単位A, B, C及びDの比率(モル分率)は、好ましくは、 $0 < l \leq 50$ ,  $0 < m \leq 70$ ,  $0 < n \leq 30$ , 及び  $0 < o \leq 70$  (但し  $l+m+n+o \leq 100$ ) である。より好ましい範囲としては、 $5 \leq l \leq 20$ ,  $25 \leq m \leq 45$ ,  $5 \leq n \leq 20$ , 及び  $40 \leq o \leq 60$  (但し  $l+m+n+o \leq 100$ ) があげられる。また、本発明の共重合体の分子量(重量平均分子量)は、好ましくは、2000~100000である。しかし、露光前の塩基性水溶液に対する溶解速度を考慮すると、3000~50000の範囲の分子量を有することがより好ましい。また、本発

明の共重合体の透明性は、深紫外線露光を用いる場合、露光波長における透過率が30%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましい。

【0019】上記した共重合体の構造式(I)において、第1の繰返し単位Aのモノマーにメタクリル酸ビニルを用いた例を示した。しかし、本発明を実施するに当っては、架橋性二重結合を持つモノマーとして、重合性を考慮すると、上記メタクリル酸ビニルの他に、エステル基に二重結合を含むアクリレート、メタクリレート、イタコネート、酢酸ビニル誘導体等を使用することも可能である。これらのエステル基は、直鎖状である必要はなく、環状エステル基であっても勿論良い。すなわち、併用する架橋剤によって架橋可能であれば、エステル基の構造は特に限定されるものではない。例えば、深紫外線露光に適したエステル基としては、ビニル基、アリル基等に代表されるアルケニル基の他、2-シクロヘキセニル基、ビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-メチル基等に代表される環状、もしくは多環性の脂環族基をあげることができる。これらエステル基を構成する構造を以下に示す。

【0016】

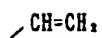
【化1】

【0020】

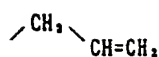
【化2】

【0020】

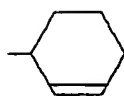
【化2】



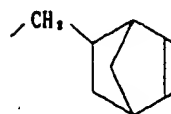
ビニル基



アリル基



2-シクロヘキセニル基



ビスクロ〔2.2.1〕-5-ヘプテン-2-メチル基

【0021】さらに、繰返し単位Aのモノマーに関して、そのモノマー自体の構造も、重合性や露光波長における透明性を損なわない限り、上記した以外の構造であってもよい。また、電子線、X線による露光のように、共重合体の透明性は考慮しなくても良い場合や、深紫外線による露光においても、共重合体における架橋可能な第一成分が1モル%以下でも実用的な感度が得られる場合においては、第一の成分に芳香族環や、共役二重結合等をもったものを使用しても何ら差し障ることがない。

【0022】本発明のレジスト組成物において基材樹脂として用いられる(メタ)アクリレート共重合体の繰返し単位Bを構成する第二の成分は、水溶性モノマーであるところのアクリルアミド又はメタクリルアミドである。この第二の成分において、含まれるアミド基の窒素原子の置換基としては、上記したように炭素数6以下のアルキル基が好ましく、その形状は直鎖に限らない。しかし、以下に述べる、分子内あるいは分子間のイミド化反応を考慮すると、高くない置換基の方が反応性を考えると好都合である。従って、より好ましい置換基は、メチル基、エチル基等に代表される炭素数1~3の飽和

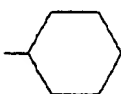
直鎖アルキル基である。

【0023】さらに、本発明の(メタ)アクリレート共重合体の繰返し単位Cを構成する第三の成分は、上記第二の成分と同様に水溶性モノマーであるところのアクリル酸又はメタクリル酸である。このモノマーも、得られる共重合体及びしたがってレジスト組成物の性質等に悪影響を及ぼさない限り、その側鎖が任意の置換基で置換されていてもよい。

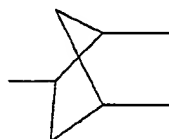
【0024】さらにまた、本発明の(メタ)アクリレート共重合体の繰返し単位Dを構成する第四の成分は、アクリル酸アダマンチル又はメタクリル酸アダマンチルである。かかるアダマンチルモノマーは、上記したように特にドライエッチング耐性の獲得を目的として用いられるものであり、したがって、本発明の実施に当っては、もしも同等なドライエッチング耐性が得られかつレジストの特性等に悪影響が及ぼされないものであるならば、記載のモノマーのアダマンチル基に代えて他の基を使用してもよい。適当な置換基の一例を以下に示す。

【0025】

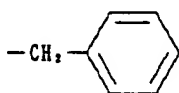
【化3】



シクロヘキシル基



ノルボルニル基



ベンジル基

【0026】なお上記の置換基のうちベンジル基はA r Fレーザに不向きであろう。本発明のレジスト組成物

において基材樹脂として用いられる(メタ)アクリレート共重合体は、ポリマーの化学において一般的に用いら

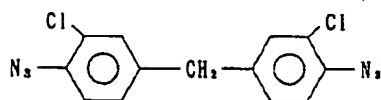
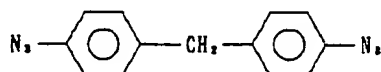
れている重合法を使用して調製することができる。例えば、本発明の(メタ)アクリレート共重合体は、以下の実施例においても具体的に説明するように、記載のモノマーをフリーラジカル開始剤としての2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の存在においてフリーラジカル重合させることによって、有利に調製することができる。

【0027】本発明によるレジスト組成物では、上記したような(メタ)アクリレート共重合体とともに、結像用放射線を吸収して分解せしめられかつ引き続き加熱により(メタ)アクリレート共重合体の架橋を惹起可能である架橋剤を使用することが必須である。ここで使用する架橋剤は、上記したような機能を奏する限りにおいていかなる化合物であってもよいが、好ましくは、いわゆる芳香族ビスアジド系の化合物や、光重合開始剤等が推奨される。例えば、ビスアジド系の化合物では、露光によって生成したナイトレンが(メタ)アクリレート共重合体の第一の成分の二重結合に付加し、アジリジン環を形成して両末端で架橋反応する作用を有する。架橋剤として有用な芳香族ビスアジド系化合物の一例を以下に示す。

【0028】

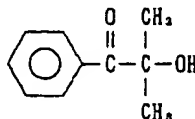
【化4】

ジフェニルメタン系ビスアジド:



【0029】

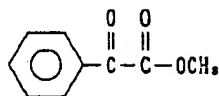
【化5】



2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

【0035】

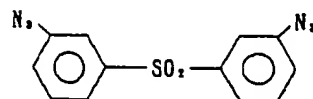
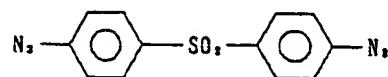
【化10】



フェニルグリオキシル酸メチル

【0036】

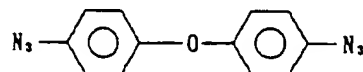
ジフェニルスルホン系ビスアジド:



【0030】

【化6】

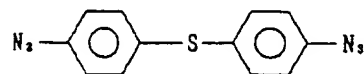
ジフェニルエーテル系ビスアジド:



【0031】

【化7】

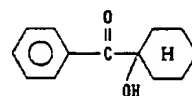
ジフェニルスルフィド系ビスアジド:



【0032】また、架橋剤として有用な光重合開始剤の一例を以下に示す。

【0033】

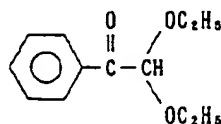
【化8】



1-ヒドロキシシクロロヘキシルフェニルケトン

【0034】

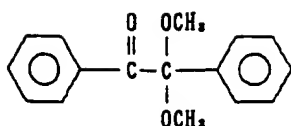
【化9】



ジエトキシアセトフェノン

【0037】

【化12】



ベンジルジメチルケタール

【0038】これらの架橋剤は、基材樹脂として使用する（メタ）アクリレート共重合体の構造、露光光源の種類及びその他のファクタに応じていろいろな添加量で使用する事が可能であるが、一般には、基材樹脂に対して約0.1～50重量%の量で使用するのが好ましい。また、露光光源としてArFエキシマレーザ（波長193nm）を使用するような場合には、約0.1～5重量%の量で使用するのが好ましい。また、必要に応じて、常用の増感剤の適当量を添加して得られるレジスト組成物の感度を高めることができる。

【0039】本発明のレジスト組成物は、通常、上記した（メタ）アクリレート共重合体及び架橋剤を適当な有機溶媒に溶解して、レジスト溶液の形で有利に使用することができる。レジスト溶液の調製に有用な有機溶媒は、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチルー3-メトキシプロピオネート、エチルー3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセートなどが推奨されるが、これらに限定されない。これらの溶媒は、単独で使用してもよいが、必要に応じて、2種類以上の溶媒を混合して使用してもよい。これらの溶媒の使用量は、特に限定されないが、前記（メタ）アクリレート共重合体を約5～80重量%の量で含み、所望のレジスト膜厚を得るのに十分な量で使用するのが好ましい。

【0040】本発明のレジスト溶液では、必要に応じて、上記したような溶媒（特に主溶媒と呼ぶ）に加えて補助溶媒を使用してもよい。補助溶媒の使用は、特に、使用する（メタ）アクリレート共重合体や、架橋剤の溶解度が低い場合などにおいて有用である。有用な補助溶媒の例は、これも以下に列挙するものに限定されないけれども、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルなどを包含する。これらの補助溶媒の使用量は、通常、主溶媒に対して約1～30重量%であることが好ましく、さらに好ましくは約5～20重量%である。

【0041】本発明はまた、上記したようなレジスト組成物を使用して、被処理基板上にレジストのネガティブパターンを形成する方法も提供する。本発明のネガティブレジストパターンの形成は、通常、図1に順を追って示すようにして実施することができる。先ず、図1

(A)に示すように、被処理基板1上に本発明のレジスト組成物を塗布してレジスト膜2を形成する。被処理基板は、半導体装置、その他の装置において通常用いられている基板であることができ、そのいくつかの例とし

て、シリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などをあげることができる。また、これらの基板の上方には、必要に応じて、追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜などが存在していてもよく、また、各種の配線、回路等が作り込まれていてもよい。さらにまた、これらの基板は、それに対するレジスト膜の密着性を高めるため、常法に従って疎水化処理されていてもよい。適当な疎水化処理剤としては、例えば、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）などをあげることができる。

【0042】レジスト組成物の塗布は、上記したように、それをレジスト溶液として被処理基板上に塗布することができる。レジスト溶液の塗布は、スピン塗布、ロール塗布、ディップ塗布などの常用の技法があるが、特にスピン塗布が有用である。レジスト膜厚は、約0.1～200μmの範囲が推奨されるが、ArF露光の場合は、0.1～1μmが推奨される。なお、形成されるレジスト膜の膜厚は、そのレジスト膜の用途などのファクタに応じて広く変更することができる。

【0043】基板1上に塗布したレジスト膜2は、それを結像用放射線に選択的に露光する前に、約60～160℃の温度で約60～120秒間にわたってプリベークする。このプリベークは、レジストプロセスで常用の加熱手段を用いて実施することができる。適当な加熱手段として、例えば、ホットプレート、赤外線加熱オーブン、マイクロ波加熱オーブンなどをあげることができる。

【0044】次いで、図1(B)に示すように、プリベーク後のレジスト膜2を常用の露光装置で結像用の放射線（矢印参照）に選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線・深紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、エキシマステッパ、その他である。露光条件は、その都度、適当な条件を選択することができる。特に、本発明では、先にも述べたように、エキシマレーザ（波長248nmのKrFレーザ、波長193nmのArFレーザ）を露光光源として有利に使用することができる。付言すると、本願明細書では、もしも“放射線”なる語を用いた場合、これらのいろいろな光源からの光、すなわち、紫外線、遠紫外線、深紫外線、電子線（EB）、X線、レーザ光等を意味するものとする。この選択的露光の結果として、レジスト膜2の露光領域に含まれる架橋剤が分解せしめられ、引き続いて予定される架橋反応の準備が完了する。

【0045】この露光工程に関連して、上記した共重合体の第一の成分に、深紫外領域の光を大きく吸収する芳香族環や、共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団を含まず、架橋剤によって架橋可能な炭素-炭素二重結合を側鎖に少なくとも1個含み、アクリレートあるいはメタクリレートと共重合可能なビニルモノマーを使用して、透過率を露光波長において30%以上とした重合

体を用いたレジスト組成物を、深紫外線によって露光してもよい。

【0046】選択的露光の完了後、図1 (C) に示すように、レジスト膜2をホットプレート3上で加熱する。この加熱の条件は、レジスト膜中の共重合体の架橋を生じるのに十分な温度、通常、約80～160℃の温度で約30～240秒間にわたる加熱が適当である。この加熱の結果として、レジスト膜2中の露光領域の(メタ)アクリレート共重合体が架橋せしめられ、引き続き現像工程において用いられる塩基性水溶液に不溶となる。

【0047】最後に、加熱後のレジスト膜を現像液としての塩基性水溶液で現像する。この現像のため、スピンドベロッパ、ディップデベロッパ、スプレーデベロッパ等の常用の現像装置を使用することができる。ここで、現像液として有利に使用することのできる塩基性水溶液は、水酸化カリウム等に代表される周期律表のI, II族に属する金属の水酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液である。塩基性水溶液は、より好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)の水溶液である。また、かかる塩基性水溶液は、現像効果の向上のため、界面活性剤などのような添加物を含有していてもよい。現像の結果として、図1 (D) に示すように、レジスト膜2の未露光領域が溶解除去せしめられて、露光領域のみがレジストパターンとして基板1上に残留する。

【0048】

【作用】本発明は、実用可能な感度を持つ非化学増幅型の反応機構を持つレジスト組成物として、塩基性水溶液に可溶であって、(a) 皮膜形成性を持ち、架橋剤によ

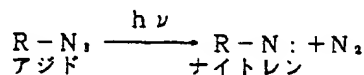
って架橋可能な炭素-炭素二重結合を側鎖に少なくとも1個含むモノマーユニットを第一の成分(A)とし、水溶性成分を第二、第三の成分(B, C)とし、そしてドライエッチング耐性をもつモノマーユニットを第四の成分(D)として含むアクリレート又はメタクリレート共重合体と、(b) 結像用放射線による露光で、炭素-炭素二重結合と架橋するのに適合した放射線により分解される架橋剤との混合物とを含むレジスト材料を用いて、ネガティブパターンを形成するものである。

【0049】上記共重合体(a)の第一の成分として、深紫外領域の光を大きく吸収する芳香族環や、共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団を含まず、架橋剤によって架橋可能な炭素-炭素二重結合を側鎖に少なくとも1個含む、アクリレートあるいはメタクリレートと共重合可能なビニルモノマーを使用して、透過率を露光波長において30%以上とした共重合体を用いたレジスト組成物を、深紫外線に露光してもよい。

【0050】放射線露光に際し、例えばレジスト組成物の架橋剤として芳香族ビスアジドを用いた場合には、次のようにナイトレンと窒素が発生する。

【0051】

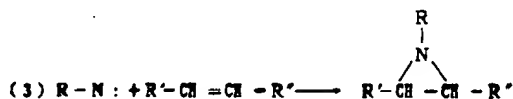
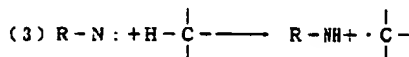
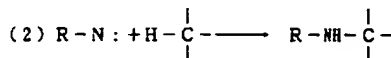
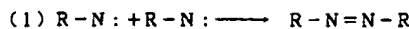
【化13】



【0052】生じたナイトレンは、以下に示すように、4種類の反応を引き起こす。

【0053】

【化14】



【0054】これらの反応のうちで、反応(2)及び(4)のような反応が、(メタ)アクリレート共重合体のアジド部分と架橋剤のアジド部分の両方で起これば、架橋反応によってレジストの露光部の高分子量化が進む。さらに、例えば上記(3)のような反応で生じたラジカルは、共重合体中のアミドの水素と交換反応を起こし、近傍にあるカルボキシル基と分子内あるいは分子間イミドを形成するような反応や、(3)で生じたラジカルがカルボキシル基の水素を引き抜き、カルボニルラジ

カルが近傍のアミドと反応して、分子内あるいは分子間イミドを形成するような反応が起こり、樹脂の酸性度が低下する。これらの反応が複合して起こることにより、レジストの露光部ではそのレジストの塩基性水溶液に対する溶解速度が低下し、未露光部との溶解速度差が生じ、ネガティブパターンが形成できる。

【0055】このようにして起こる反応は、増幅作用を持たず、いわゆる非化学増幅型であり、化学増幅型レジストで問題となっているレジストプロセスにおける環境

に対する不安定さはいっさい考慮しなくてよい。さらに、現像に塩基性水溶液を用いるため、レジストパターンを膨潤することなく形成できる。また、本発明におけるレジスト組成物は、架橋剤を露光波長によって適宜選択すれば、現在フォトリソグラフィの主流であるg線、i線のような紫外線においても、パターン形成可能であり、その他、電子線やX線といった高エネルギー放射線に対しても高い感度をもつ。しかし、露光波長で透過率の高い重合体を用いてKrF、ArFエキシマレーザのような深紫外線での露光で、比較的低露光量で上記に説明した分子内あるいは分子間イミド化反応を促進し易いため、より好ましい露光光源である。

#### 【0056】

【実施例】次いで、本発明をそのいくつかの実施例を参照して説明する。なお、下記の実施例はほんの一例であって、これによって本発明が限定されるものではないことを理解されたい。

#### 【0057】例1

メタクリル酸ビニル-N-メチルメタクリルアミド-メタクリル酸-メタクリル酸アダマンチン共重合体の製造  
1リットルのナス型フラスコにメタクリル酸ビニル2.80g (25ミリモル)、N-メチルメタクリルアミド7.93g (80ミリモル)、メタクリル酸トリメチルシリル23.74g (150ミリモル)、メタクリル酸アダマンチル67.70g (325ミリモル)、テフロン(商品名)コーティングされたスターラーバー、ジオキサン190ml、そして2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)13.79g (84ミリモル)を入れ、窒素雰囲気下で80℃で7時間攪拌する。反応溶液にクエン酸10gを溶解させた水-メタノール(1:1)溶液100mlを加え、5時間攪拌する。反応溶液を減圧下に濃縮し、10リットルの水中に投入する。得られた樹脂を濾別し、乾燥させ、再びジオキサンに溶解させて10リットルの水中に投入し、樹脂を濾別後乾燥させる。得られた樹脂をジオキサンに溶解させ、15リットルのヘキサンに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、さらに0.1mmHg、50℃で6時間乾燥させる。得られた白色の粉末を再びジオキサンに溶解させ、15リットルのヘキサンで沈殿、濾別乾燥を2回繰り返し、最後に0.1mmHg、50℃で16時間乾燥させる。収量76.62g (75%)。

【0058】この共重合体の組成比は、ビニル:アミド:酸:アダマンチル=8:12:30:50(モル比)であることがNMRによって確認された。また、波長193nm及び248nmにおける透過度は、それぞれ、65%、90%(1μm厚、石英基板)で、2.38%TMAH水溶液に対する溶解速度は、1000/秒であった。また、この共重合体の重量平均分子量は、18200(標準ポリスチレン換算)、分散度1.76であった。

#### 【0059】例2

メタクリル酸アリル-N-エチルメタクリル酸アミド-メタクリル酸-メタクリル酸アダマンチル共重合体の製造

1リットルのナス型フラスコにメタクリル酸アリル3.15g (25ミリモル)、N-エチルメタクリルアミド9.62g (85ミリモル)、メタクリル酸トリメチルシリル25.32g (160ミリモル)、メタクリル酸アダマンチル68.74g (330ミリモル)、テフロン(商品名)コーティングされたスターラーバー、ジオキサン200ml、そして2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)14.78g (90ミリモル)を入れ、窒素雰囲気下で80℃で7時間攪拌する。反応溶液にクエン酸10gを溶解させた水-メタノール(1:1)溶液100mlを加え、5時間攪拌する。反応溶液を減圧下に濃縮し、10リットルの水中に投入する。得られた樹脂を濾別し、乾燥させ、再びジオキサンに溶解させて10リットルの水中に投入し、樹脂を濾別後乾燥させる。得られた樹脂をジオキサンに溶解させ、15リットルのヘキサンに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、さらに0.1mmHg、50℃で6時間乾燥させる。得られた白色の粉末を再びジオキサンに溶解させ、15リットルのヘキサンで沈殿、濾別乾燥を2回繰り返し、最後に0.1mmHg、50℃で16時間乾燥させる。収量76.92g (72%)。

【0060】この共重合体の組成比は、アリル:アミド:酸:アダマンチル=9:11:31:49(モル比)であることがNMRによって確認された。また、波長193nm及び248nmにおける透過度は、それぞれ、62%、88%(1μm厚、石英基板)で、2.38%TMAH水溶液に対する溶解速度は、950/秒であった。また、この共重合体の重量平均分子量は、16600(標準ポリスチレン換算)、分散度1.77であった。

#### 【0061】例3

前記例1で合成した共重合体を20重量%の乳酸エチル溶液とし、さらに15重量%のγ-ブチロラクトンを加え、さらにまた共重合体に対して3重量%の4, 4'-ジアジドビフェニルを加えてレジスト溶液とした。このレジスト溶液をHMDSで疎水化処理を施したシリコン酸化物(SiO<sub>2</sub>)基板上にスピンコートし、90℃で100秒間ベークして0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このレジスト薄膜をKrFエキシマレーザステッパ(NA=0.45)で露光した後、100℃で60秒間ベークし、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。感度は100mJ/cm<sup>2</sup>で、0.4μmライン・アンド・スペース(L/S)を解像した。さらに、塩素や臭化水素ガスによるリアクティブイオンエッチングを行った結果(圧力20mTorr、Rfパワー200W)、ノボラックレジストである長瀬

ポジティブレジスト 820 (長瀬産業社製) と同等のドライエッチング耐性を示した。

#### 【0062】例4

前記例3に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、レジストを塗布した基板において、露光を、窒素雰囲気下ArFエキシマレーザによる近接露光に代えた。上記と同様の現像を行ったところ、感度 $20\text{ mJ/cm}^2$ で $0.25\text{ }\mu\text{m L/S}$ を解像した。

#### 【0063】例5

前記例3に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、架橋剤として、4, 4'-ジアジドビフェニルに代えて、先に一般式を示したフェニルグリオキシル酸メチルを2重量%の量で使用した。レジストを塗布した基板において、窒素雰囲気下ArFエキシマレーザによる近接露光を施し、上記と同様の現像を行ったところ、感度 $25\text{ mJ/cm}^2$ で $0.25\text{ }\mu\text{m L/S}$ を解像した。

#### 【0064】例6

前記例2で合成した共重合体を20重量%の乳酸エチル溶液とし、さらに15重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、さらにまた共重合体に対して3重量%の4, 4'-ジアジドビフェニルを加えてレジスト溶液とした。このレジスト溶液をHMDSで疎水化処理を施した $\text{SiO}_2$ 基板上にスピコートし、 $90^\circ\text{C}$ で100秒ベークして $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 厚のレジスト薄膜を形成した。このレジスト薄膜をKrFエキシマレーザステッパ( $\text{NA}=0.45$ )で露光した後、 $100^\circ\text{C}$ で60秒間ベークし、2.38%TMAH水溶液で現像し、脱イオン水で60秒間リンスした。感度は $110\text{ mJ/cm}^2$ で、 $0.4\text{ }\mu\text{m L/S}$ を解像した。さらに、塩素や臭化水素ガスによるリアクティブイオンエッチングを行った結果(圧力 $20\text{ mTorr}$ 、Rfパワー $200\text{ W}$ )、ノボラックレジストである長瀬ポジティブレジスト820 (長瀬産業社製) と同等のドライエッチング耐性を示した。

#### 【0065】例7

前記例6に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、レジストを塗布した基板において、露光を、窒素雰囲気下ArFエキシマレーザによる近接露光に代えた。上記と同様の現像を行ったところ、感度 $28\text{ mJ/cm}^2$ で $0.25\text{ }\mu\text{m L/S}$ を解像した。

#### 【0066】例8

前記例3に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、架橋剤として、4, 4'-ジアジドビフェニルに代えて、先に一般式を示したフェニルグリオキシル酸メチルを2重量%の量で使用した。レジストを塗布した基板において、窒素雰囲気下ArFエキシマレーザによる近接露光を施し、上記と同様の現像を行ったところ、感度 $30\text{ mJ/cm}^2$ で $0.25\text{ }\mu\text{m L/S}$ を解像した。

#### 【0067】

【発明の効果】本発明によるレジスト組成物を使用すると、実用可能な感度で、レジストプロセスの環境変化に影響されない、膨潤のない微細なレジストパターンを形成できる。また、このレジスト組成物における共重合体の第一の成分に、深紫外領域の光を大きく吸収する芳香族環や、共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団を含まず、架橋剤によって架橋可能な炭素-炭素二重結合を側鎖に少なくとも1個含み、アクリレートあるいはメタクリレートと共重合可能なビニルモノマーを使用して、透過率を露光波長において30%以上とした共重合体をレジスト組成物に使用すれば、深紫外光領域での透明性と高いドライエッチング耐性を持った新規なネガティブレジストとなる。

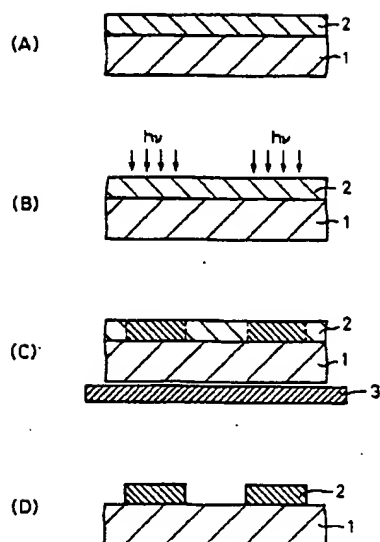
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のレジストパターンの形成方法を順を追って示した断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1…被処理基板
- 2…レジスト膜
- 3…ホットプレート

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/02	L H R		C 0 8 L 33/02	L H R
	L H V			L H V
	L J V			L J V
G 0 3 F 7/027	5 0 2		G 0 3 F 7/027	5 0 2
	5 0 3			5 0 3
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/312	D
				5 0 2 R
				5 6 8
				5 6 9 B
(72) 発明者 渡部 慶二			(72) 発明者 五十嵐 美和	
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地			神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地	
富士通株式会社内			富士通株式会社内	
(72) 発明者 並木 崇久			(72) 発明者 倉光 庸子	
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地			神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地	
富士通株式会社内			富士通株式会社内	